

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:- 2001-261990  
(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl. C09B 55/00  
B41M 5/00  
B41M 5/30  
B41M 5/38

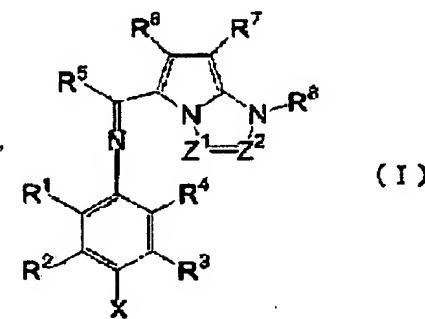
(21)Application number : 2000-082389 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 23.03.2000 (72)Inventor : MIKOSHIBA TAKASHI

(54) PYRROLOTRIAZOLE-BASED PIGMENT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND MATERIAL FOR IMPARTING THERMALLY TRANSFERABLE PIGMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magenta to cyan pyrrolotriazole-based pigment which has excellent transferability, absorption characteristics, solubility and fastness against light, heat, moisture, atmosphere, chemicals, and so forth.

**SOLUTION:** This pyrrolotriazole-based pigment characterized by being represented by the general formula (I), [R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 are each independently H or a substituent; X is OH or N (R9)R10; R9 and R10 are each independently H, a substituted or non-substituted alkyl, a substituted or non-substituted aryl, or a substituted or non-substituted heterocyclic group; Z1 and Z2 are each N or C(R11), provided that when one of Z1 and Z2 is N, the other is C(R11).]



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office



No. Publication No.

Title

1. 2000-080295 NEW COLORING MATTER, IMAGE-RECORDING MATERIAL, HEAT-SENSITIVE TRANSFER MATERIAL AND INKJET RECORDING LIQUID

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261990

(P2001-261990A)

(43)公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 B 55/00  
B 4 1 M 5/00  
5/30  
5/38

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

C 0 9 B 55/00  
B 4 1 M 5/00  
5/26

A 2 H 0 8 6  
E 2 H 1 1 1  
K  
1 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全27頁)

(21)出願番号 特願2000-82389(P2000-82389)

(22)出願日 平成12年3月23日 (2000.3.23)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 御子柴 尚

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 松田 直人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H086 BA55

2H111 AA26 AA27 BA39 BA47 BA48  
BA75

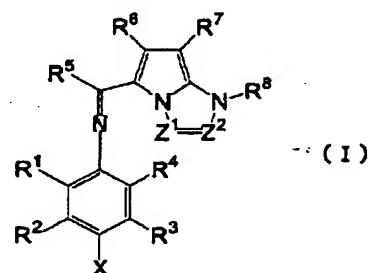
(54)【発明の名称】 ピロロトリアゾール系色素及びその製造方法並びに熱移行性色素供与材料

(57)【要約】

【課題】 光、熱、湿度、大気、薬品等に対する堅牢性、転写性、吸収特性及び溶解性に優れた、マゼンタ乃至シアンのピロロトリアゾール系色素を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表されることを特徴とするピロロトリアゾール系色素である。なお、下記一般式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。Xは、-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。ただし、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>のどちらか一方が-N=であるとき、他方は-C(R<sup>11</sup>)=である。

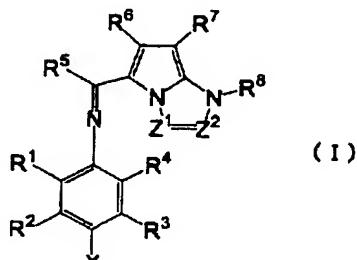
【化1】



## 【特許請求の範囲】

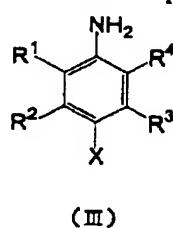
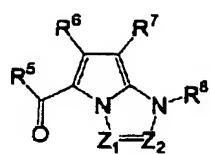
【請求項1】 下記一般式(I)で表されることを特徴とするピロロトリアゾール系色素。

【化1】



前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Xは、-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。ただし、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>のどちらか一方が-N=であるとき、他方は-C(R<sup>11</sup>)=である。R<sup>11</sup>は、水素原子又は置換基を表す。

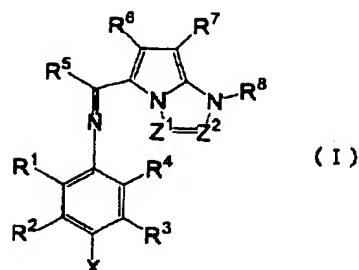
【請求項2】 下記一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素を含有することを特徴とする熱移行性色素供与材料。



前記一般式(I)、(II)及び(III)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Xは、-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。ただし、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>のどちらか一方が-N=であるとき、他方は-C(R<sup>11</sup>)=である。R<sup>11</sup>は、水素

(2)

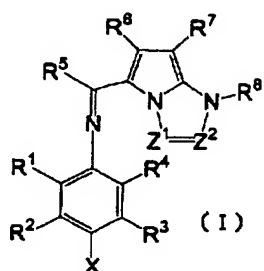
\* 【化2】



10 前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。Xは、-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。ただし、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>のどちらか一方が-N=であるとき、他方は-C(R<sup>11</sup>)=である。R<sup>11</sup>は、水素原子又は置換基を表す。

20 【請求項3】 下記一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素の製造方法であって、下記一般式(II)で表される化合物と、一般式(III)で表されるカラー現像主薬とを反応させることを特徴とするピロロトリアゾール系色素の製造方法。

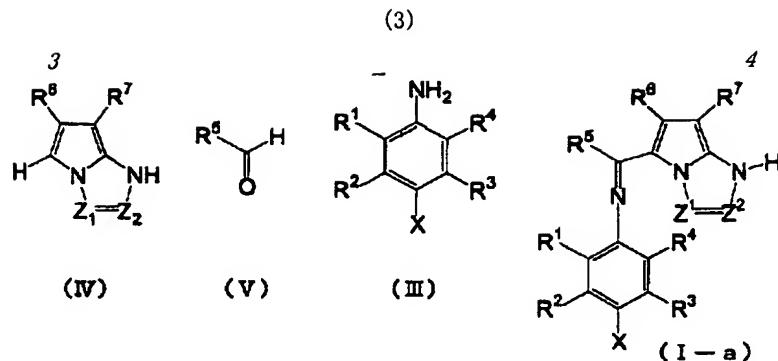
【化3】



原子又は置換基である。

【請求項4】 下記一般式(I-a)で表されるピロロトリアゾール系色素の製造方法であって、下記一般式(IV)で表されるカプラーと、一般式(V)で表されるアルデヒドと、一般式(III)で表されるカラー現像主薬とを反応させることを特徴とするピロロトリアゾール系色素の製造方法。

【化4】



前記一般式 (I-a)、(III)、(IV) 及び (V) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Xは、-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。ただし、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>のどちらか一方が-N=であるとき、他方は-C(R<sup>11</sup>)=である。R<sup>11</sup>は、水素原子又は置換基である。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色相、光堅牢性、湿熱堅牢性等に優れ、インクジェット方式、熱移行型感熱転写方式(DDTT)、溶融型感熱転写方式等のフルカラー画像形成用又はカラーフィルター用に好適なマゼンタ乃至シアンのピロロトリアゾール系色素及びその製造方法、並びにピロロトリアゾール系色素を含有する熱移行性色素供与材料に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、カラー写真、カラー電子写真、インクジェット方式、熱移行型感熱転写方式(DDTT)、溶融型感熱転写方式、印刷用インク及び拡散転写方式銀塩写真について盛んに研究が行われている。これらの画像形成用色素として、アゾメチソ色素が使用されている。又、エレクトロニクスの分野において、固体撮像管やカラー液晶テレビ用フィルターの需要が増大し、アゾメチソ色素がフィルター色素としても研究されるようになった。

【0003】そして、インクジェット方式カラーコピー、熱移行型感熱転写方式(DDTT)、及び溶融型感熱転写方式等の画像形成用に用いるマゼンタ乃至シアン色素として種々の色素が提案されているが、その中でもピロロトリアゾールカプラーから誘導される色素としては、アゾ色素、アゾメチソ色素が知られている。アゾ色素は、特許2805561号において昇華転写方式の色素として提案されている。又、アゾメチソ色素は、特許2676655号、特許2676656号においてハログン化銀写真材料のシアン色素として用いられている旨、記載されている。

##### 【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、光、熱、湿度、大気、薬品等に対する堅牢性、転写性、吸収特性、及び溶解性に優れたマゼンタ乃至シアンのピロロトリアゾール系色素を提供することを目的とする。又、本発明は入手容易な原料からピロロトリアゾール系色素を容易にかつ収率良く製造する方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、ピロロトリアゾール系色素を用いることにより、熱移行特性に優れた、高品質な熱移行性色素供与材料を提供することを目的とする。

#### 【0005】

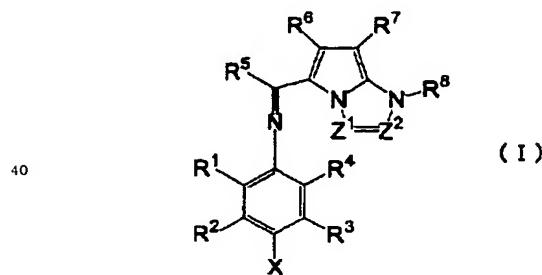
20 【課題を解決するための手段】本発明者らは、ピロロトリアゾールカプラーから誘導される色素について鋭意検討を行い、全く新規なピロロトリアゾール系色素を見出した。又、このピロロトリアゾール系色素は、従来公知のピロロトリアゾールカプラーとアルデヒド類とカラー現像主葉との3者の反応により、又は、カルボニル化されたピロロトリアゾールカプラーとカラー現像主葉の2者との反応により、収率良く製造できることを見出した。

30 【0006】本発明は、本発明者らによる上記知見に基づくものであり、前記課題を解決する手段は以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式 (I) で表されることを特徴とするピロロトリアゾール系色素である。

##### 【0007】

##### 【化5】



40 【0008】前記一般式 (I) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。Xは、-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。

(4)

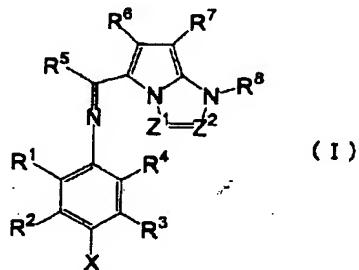
5

ただし、 $Z^1$ 及び $Z^2$ のどちらか一方が $-N=$ であるとき、他方は $-C(R^{11})=$ である。 $R^{11}$ は、水素原子又は置換基を表す。

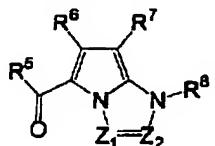
【0009】<2> 下記一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素を含有することを特徴とする熱移行性色素供与材料である。

【0010】

【化6】



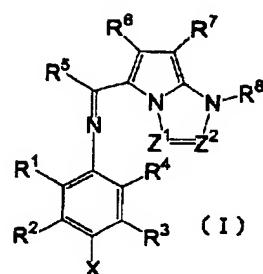
(I)

【0011】前記一般式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、

(II)



(III)



(I)

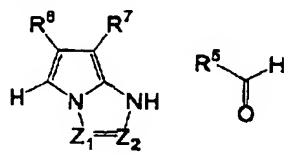
【0014】前記一般式(I)、(II)及び(III)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Xは、 $-OH$ 又は $-N(R^9)R^{10}$ を表す。 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、 $-N=$ 又は $-C(R^{11})=$ を表す。ただし、 $Z^1$ 及び $Z^2$ のどちらか一方が $-N=$ であるとき、他方は $-C(R^{11})=$ である。 $R$

※11は、水素原子又は置換基である。

【0015】<4> 下記一般式(I-a)で表されるピロロトリアゾール系色素の製造方法であって、下記一般式(IV)で表されるカプラーと、一般式(V)で表されるアルデヒドと、一般式(III)で表されるカラー現像主薬とを反応させることを特徴とするピロロトリアゾール系色素の製造方法である。

【0016】

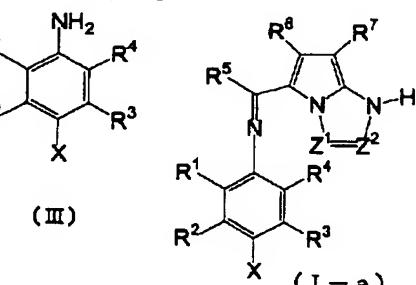
【化8】



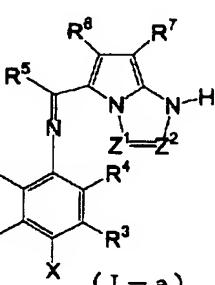
(IV)



(V)



(III)



(I-a)

【0017】前記一般式(I-a)、(III)、(IV)及び(V)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Xは、 $-OH$ 又は $-N(R^9)R^{10}$ を表す。 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、-

$N=$ 又は $-C(R^{11})=$ を表す。ただし、 $Z^1$ 及び $Z^2$ のどちらか一方が $-N=$ であるとき、他方は $-C(R^{11})=$ である。 $R^{11}$ は、水素原子又は置換基である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明のピロロトリアゾール系色素及びその製造方法、並びに熱移行性色素供与材料について詳細に説明する。

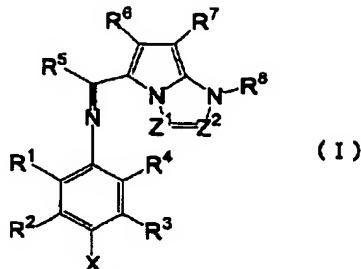
(5)

7

(ピロロトリアゾール系色素) まず、下記一般式(I)で表されることを特徴とするピロロトリアゾール系色素について説明する。

【0019】

【化9】



【0020】前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の表す置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシリルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシリル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、又はシリル基等が挙げられる。

【0021】前記ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、又、置換されていてもよい。具体的には、非環状アルキル基（好ましくは炭素数1から30の非環状アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基等）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基等）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換若し

8

くは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基等）、又は、更に環構造が多いトリシクロ構造等が挙げられる。なお、以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表すこととする。

【0022】前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、又、置換されていてもよい。具体的には、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、ブレニル基、ゲラニル基、オレイン基等）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペントン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基等）、又は、ビシクロアルケニル基（置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル基等）が挙げられる。

【0023】前記アルキニル基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。前記アリール基としては、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等が挙げられる。前記ヘテロ環基としては、5又は6員の置換若しくは無置換の、芳香族若しくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基が好ましく、炭素数3から30の5若しくは6員の芳香族のヘテロ環基がより好ましい。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ペリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

【0024】前記アルコキシ基としては、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソブロポキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等が挙げられる。前記アリールオキシ基としては、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基等が挙げられる。前記シリルオキシ基として

(6)

9

は、炭素数3から20のシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基等が挙げられる。前記ヘテロ環オキシ基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基が好ましく、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等が挙げられる。前記アシリルオキシ基としては、ホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0025】前記カルバモイルオキシ基としては、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基が好ましく、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。前記アミノ基としては、アミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアニリノ基が好ましく、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルアミニノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる。前記アシリルアミノ基としては、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基等が挙げられる。前記アミノカルボニルアミノ基としては、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基等が挙げられる。

10

【0026】前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。前記スルファモイルアミノ基としては、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基が好ましく、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基等が挙げられる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基及び炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基が好ましく、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0027】前記アルキルチオ基としては、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基等が挙げられる。前記アリールチオ基としては、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基等が挙げられる。前記ヘテロ環チオ基としては、炭素数2から30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基等が挙げられる。前記スルファモイル基としては、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイル基が好ましく、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基等が挙げられる。

【0028】前記アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基としては、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基及び炭素数6から30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基が好ましく、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基等が挙げられる。前記アルキルスルホニル基

(7)

11

及びアリールスルホニル基としては、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基及び6から30の置換又は無置換のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基が好ましく、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基、2-ピリジルカルボニル基、2-フリルカルボニル基等が挙げられる。

【0029】前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-t-ブチルフェノキシカルボニル基等が挙げられる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブートキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。前記カルバモイル基としては、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル基が好ましく、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基等が挙げられる。前記アリールアゾ基及びヘテロ環アゾ基としては、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基及び炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基が好ましく、例えば、フェニルアゾ基、p-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ基等が挙げられる。

【0030】前記イミド基としては、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基等が好ましい。前記ホスフィノ基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基が好ましく、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基等が挙げられる。前記ホスフィニル基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基が好ましく、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基等が挙げられる。前記ホスフィニルオキシ基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基が好ましく、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基等が

12

挙げられる。前記ホスフィニルアミノ基としては、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基が好ましく、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基等が挙げられる。前記シリル基としては、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシリル基が好ましく、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0031】前記置換基は、更に該置換基で置換されてもよい。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基等が挙げられる。具体的には、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基等が挙げられる。

【0032】上述のR<sup>1</sup>の中でも、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基(炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、2-メトキシエチル基等)、アシルアミノ基(炭素数1から20の置換若しくは無置換のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルコキシ基(炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基等)が好ましく、水素原子、無置換の炭素数1から6のアルキル基がより好ましく、水素原子、炭素数1から3の無置換アルキル基が特に好ましい。

【0033】上述のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の中でも、各々独立に水素原子、塩素原子、アシルアミノ基、(炭素数1から30の置換又は無置換のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基等)、アルキル基(炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基等)が好ましい。その中でも、R<sup>4</sup>は水素原子が好ましく、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、水素原子、塩素原子、アシルアミノ基が好ましい。

【0034】一般式(I)におけるR<sup>5</sup>は、水素原子又は置換基を表す。前記置換基としては、前記R<sup>1</sup>の置換基として挙げたものが同様に挙げられる。前記R<sup>5</sup>の中でも、水素原子、アルキル基(炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ヘキサデシル基、2-クロロエチル基等)、アリール基(炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基、例えばフェニル基、p-クロロフェニル基、m-ニトロフェニル基、o-メトキシフェニル基、2-ナフチル基等)、又は、ヘテロ環基(炭素数2から30の置換若しくは無置

(8)

13

換のヘテロ環基、例えば、2-フリル基、2-チアゾリル基、2-ピリジル基、2-トリアゾリル基等)が好ましく、マゼンタ色素を形成する場合には水素原子が特に好ましく、シアノ色素を形成する場合には、電子吸引性基が特に好ましい。

【0035】一般式(I)におけるR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。その具体例は、R<sup>1</sup>で挙げたものが同様に挙げられる。R<sup>6</sup>の中でも、シアノ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニル基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基が好ましく、シアノ基がより好ましい。

【0036】一般式(I)におけるR<sup>7</sup>は、シアノ基、アルコキシカルボニル基(炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル基、例えば、メチル基、カルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、アリール基(炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基、例えば、m-クロロフェニル基、p-アセチルアミノフェニル基、p-n-ヘキサデカノイル基等)、アルキルカルボニル基(炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、例えば、アセチル基、ビバロイル基、ヘキサデシルカルボニル基等)、又は、アリールカルボニル基(炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、例えば、ベンゾイル基、p-メトキシフェニルカルボニル基、m-フルオロフェニルカルボニル基、o-トリデシルカルボニルアミノフェニルカルボニル基等)が好ましく、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基がより好ましく、炭素数6から30のシクロアルキルオキシカルボニル基が特に好ましい。

【0037】一般式(I)におけるR<sup>8</sup>は、水素原子又は炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル基を表す。その中でも水素原子が好ましい。

【0038】一般式(I)におけるZ<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。Z<sup>1</sup>は-N=であり、Z<sup>2</sup>は-C(R<sup>11</sup>)=であるのが好ましい。又、R<sup>11</sup>はR<sup>1</sup>と同義であり、その中でも、アルキル基(炭素数1から30の置換又は無置換のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル-t-ブチル基、n-ブチル基、n-オクタデシル基)、アリール基(炭素数6から30の置換又は無置換のアリール基、例えば、フェニル基、m-クロロフェニル基、p-アセチルアミノフェニル基、p-n-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等)、又は、アシルアミノ基(炭素数1から30の置換

14

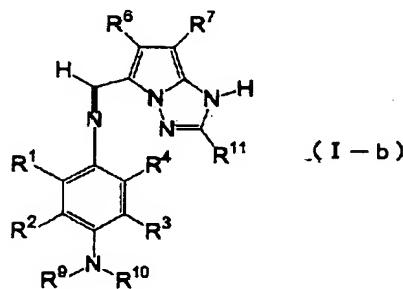
若しくは無置換のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ビバロイルアミノ基等)が好ましく、炭素数6から30の置換又は無置換のアリール基がより好ましい。

【0039】一般式(I)におけるXは、-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表し、これらの中でも、-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>の方が好ましい。更に、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立にアルキル基(炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等)、アリール基(炭素数1から30の置換若しくは無置換のアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基、p-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基等)、又は、ヘテロ環基(炭素数1から30の置換若しくは無置換のヘトロ環基、例えば、ピロリジン-2-オン-3-イル基、ピペラジン-2-オン-3-イル基等)が好ましく、アルキル基(炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ヘキサデシル基、2-シアノエチル基、3-ブロモプロピル基等)がより好ましく、炭素数1から10の無置換のアルキル基が特に好ましい。

【0040】本発明のピロロトリアゾール系色素の好ましい構造は、以下の一般式(I-b)で表される構造である。

【0041】

【化10】



【0042】前記一般式(I-b)において、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1から10の無置換のアルキル基、塩素原子、フッ素原子、炭素数2から10の無置換アシルアミノ基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素数1から10の無置換のアルキル基を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に炭素数1から10の置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R<sup>6</sup>は、シアノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニル基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアシル基を表す。R<sup>7</sup>は、シアノ基、炭素数5から15の置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基を表す。R

(9)

15

11は、アルキル基（炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル基）、アリール基（炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基）を表す。

【0043】その中でも、一般式(I-b)で表される構造は、R<sup>1</sup>がメチル又は水素原子で、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が全て水素原子であり、R<sup>9</sup>がメチル基又はエチル基であり、R<sup>10</sup>が炭素数1から10の置換若しくは無置換のアルキル基であり、R<sup>6</sup>がシアノ基であり、R<sup>7</sup>が炭素数2から15の置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基であり、R<sup>11</sup>が炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルキル基、又は炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基であるのが、より好ましい。

【0044】なお、本発明の一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素は、色素分子内に退色を抑制す\*

16

\*る効果を持った原子団を有していてもよい。この場合、画像の堅牢性を高くすることができる点が好ましい。退色を抑制する効果を持つ原子団は、色素のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のどの部位に結合してもよい。退色を抑制する効果を持った原子団としては、特開平3-205189号広報に記載された原子団が好ましい。

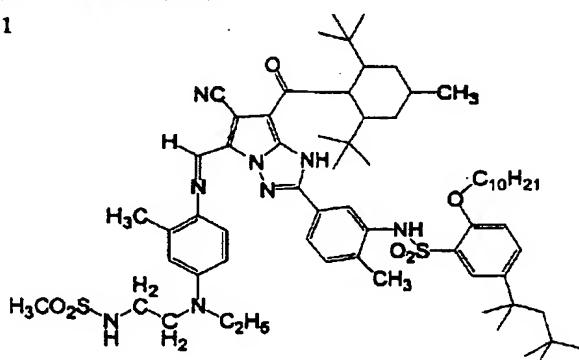
【0045】ピロロトリアゾール系色素の具体例

次に、前記一般式(I)で表されることを特徴とするピロロトリアゾール系色素の具体例(I-1～24)を以下に示すが、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

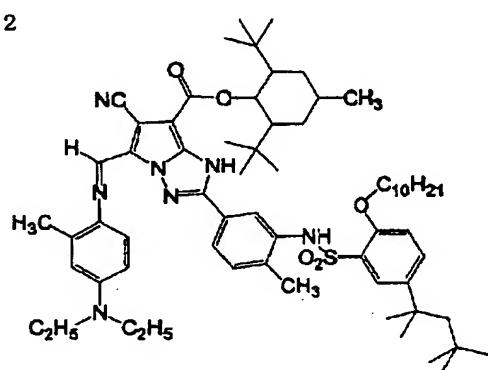
【0046】

【化11】

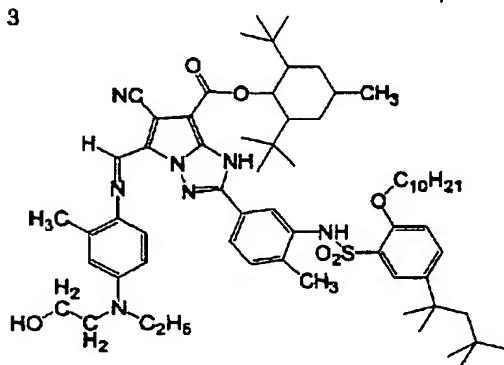
I-1



I-2



I-3

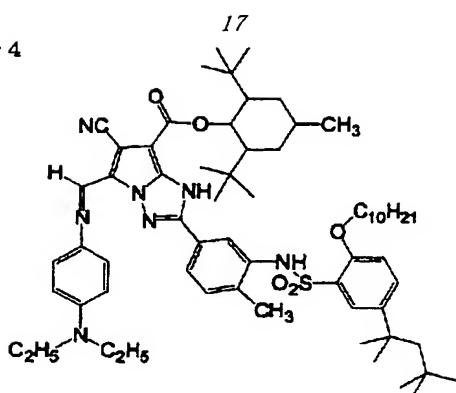


【0047】

【化12】

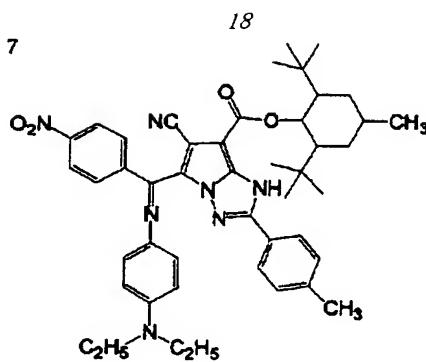
(10)

I - 4



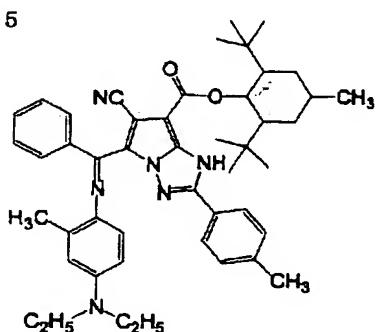
17

I - 7

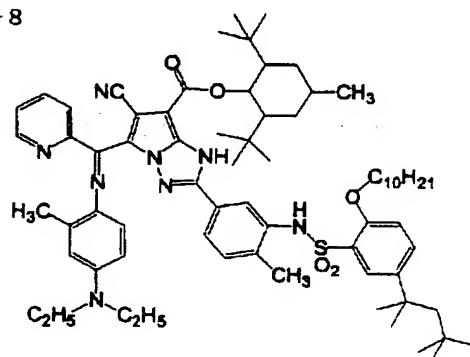


18

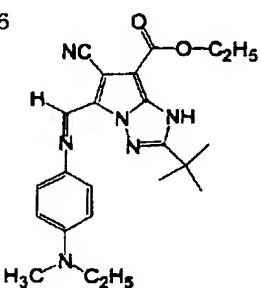
I - 5



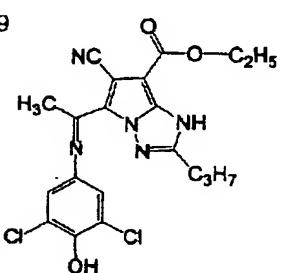
I - 8



I - 6



I - 9

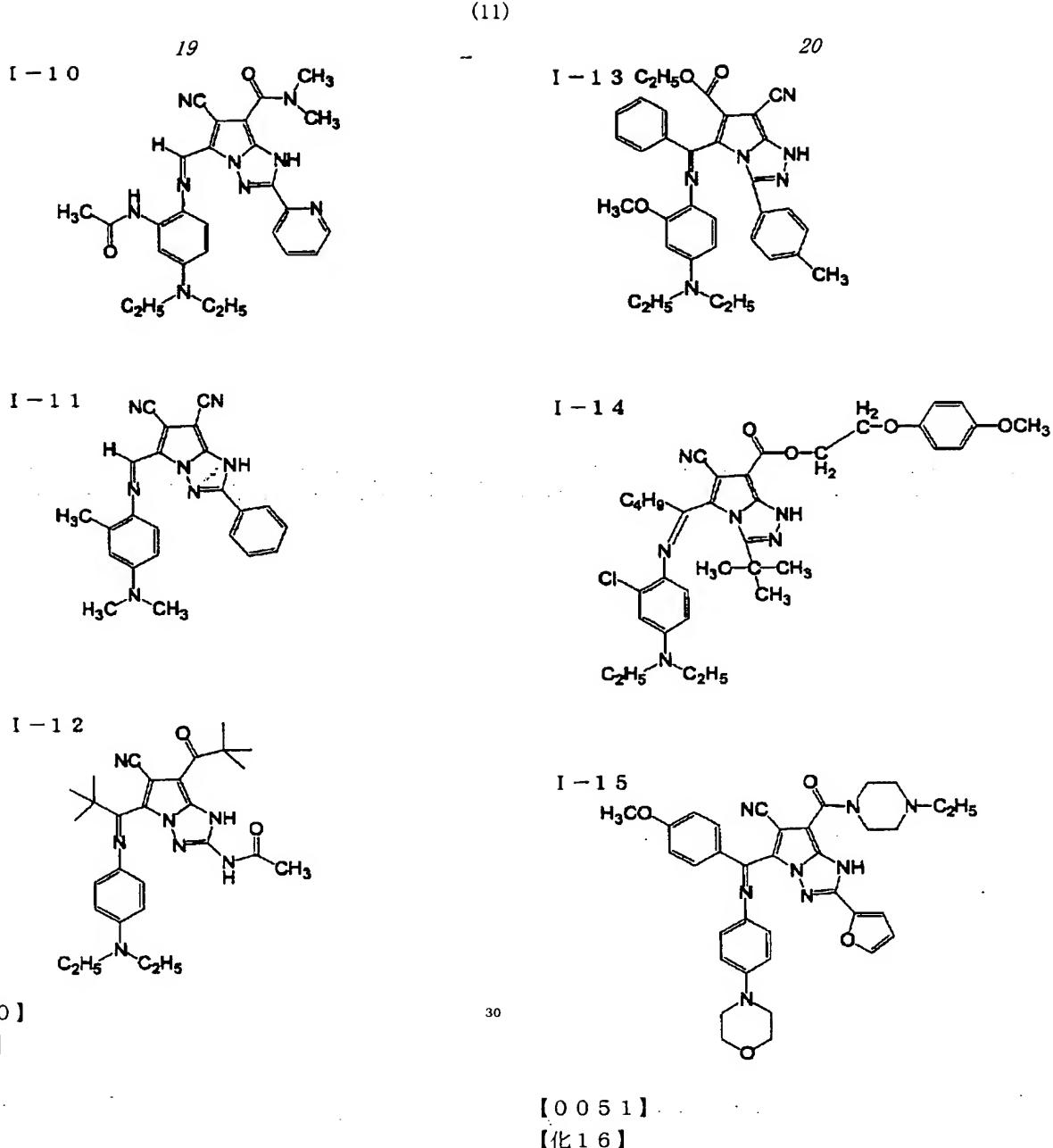


【0048】

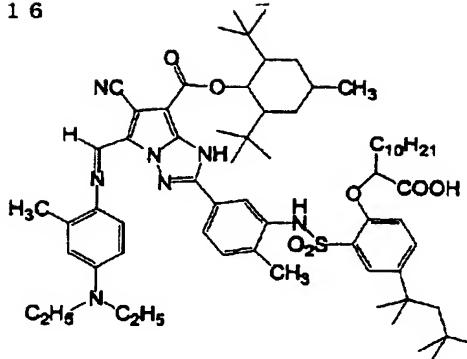
【化13】

30 【0049】

【化14】

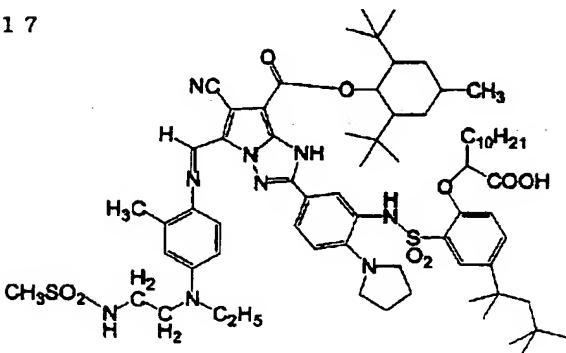


(12)

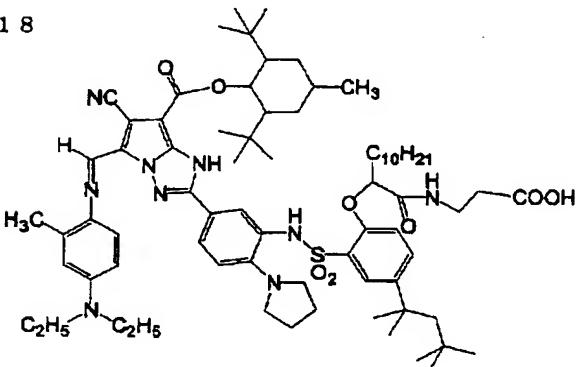
21  
I - 1 6

22

I - 1 7



I - 1 8



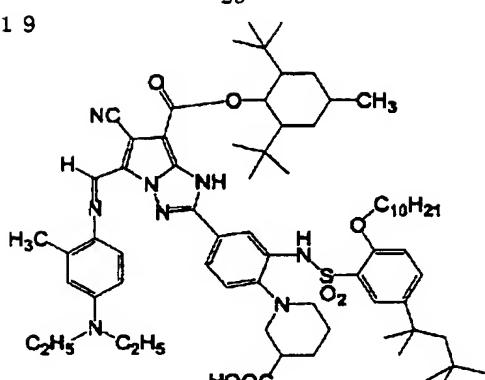
【0052】

【化17】

(13)

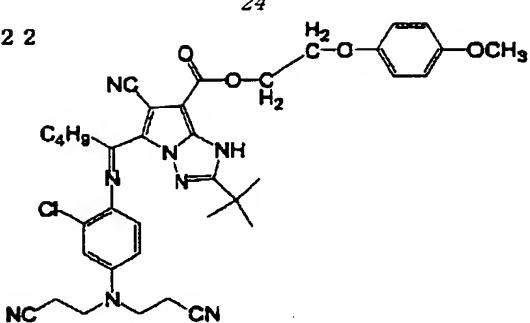
I - 1 9

23

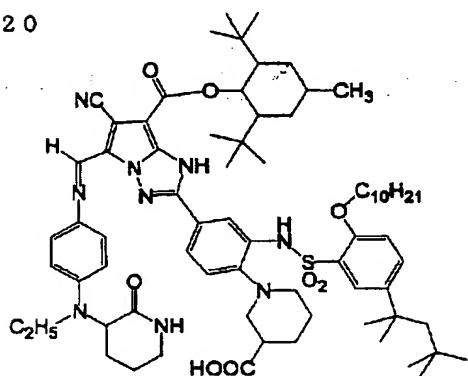


I - 2 2

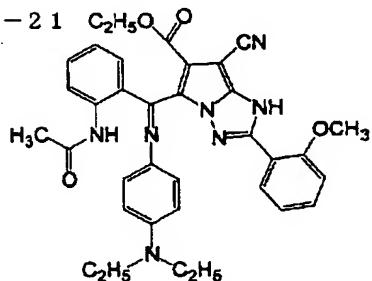
24



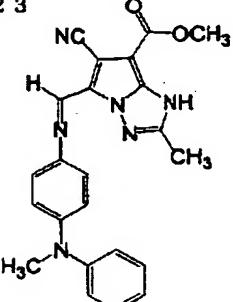
I - 2 0



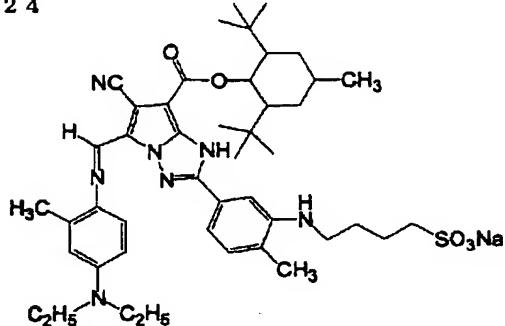
I - 2 1



I - 2 3



I - 2 4



【0053】

【化18】

【0054】本発明の一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素は、置換基の種類によっては、酸付加塩を形成する場合がある。前記酸付加塩としては、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、硝酸塩、硫酸塩、又は磷酸塩等の鉱酸塩の他、p-トルエンスルホン酸塩、メチルスルホン酸塩、シウ酸塩、酒石酸塩、リンゴ酸塩、クエン酸塩等の有機酸塩を挙げることができる。又、置換基の種類によっては塩基付加塩を形成する場合もある。更に、一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素及びその塩は、水和物又は溶媒和物として存在することがある。一般式(I)で表される遊離形態若しくは塩の形態の化合物、又はそれらの水和物若しくは溶媒和物は、いずれも本発明の範囲に含まれる。

40

【0055】本発明の一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素は、置換基の種類によっては1又は2個以上の不斉炭素を有する場合がある。このような場合、1又は2個以上の不斉炭素に基づく光学異性体、及び2個以上の不斉炭素に基づくジアステレオ異性体等の立体異性体が存在することがある。一般式(I)で表されるピロロトリアゾール系色素についての純粋な形態の

50

(14)

25

任意の立体異性体、立体異性体の任意の混合物、ラセミー体等はいずれも本発明の範囲に包含される。

【0056】—ピロロトリアゾール系色素の用途—

ここでは、本発明のピロロトリアゾール系色素の用途について説明する。まず、該ピロロトリアゾール系色素は、カラー拡散転写方式（熱現像方式、アルカリ処理液中の現像方式）に用いられる拡散性色素供与材料を構成する色素として好適である。更に、熱転写方式（熱移行型感熱転写方式又は昇華型方式、溶融型感熱転写方式）、インクジェット方式、通常の印刷方式、及びフィルター（例えば、光学フィルター）等においても、有用な色素として用いられている。具体的な形態としては、インクシート、色素供与材料（例えば拡散転写、又は熱移行性色素供与材料等）、インク組成物（例えば、印刷用インク、インクジェット用インク等）、光吸收性組成物（例えば、カラーフィルター）等が挙げられる。

【0057】インクシートは、通常、支持体（例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリアミド、ポリカーボネート等）と、その上に設けられた本発明のピロロトリアゾール系色素と、バインダーとを含有した層を有したものからなる。次に、色素供与材料は、通常、支持体（例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリアミド、ポリカーボネート、グラシン紙、コンデンサー紙等）

と、その上に設けられた本発明のピロロトリアゾール系\*

(15)

26

\* 色素と、バインダーとを含有した層を有したものからなる。又、インク組成物は、通常、本発明のピロロトリアゾール系色素、インク溶剤〔例えば、リン酸エステル系溶剤（具体的にはリン酸トリクロレジル、リン酸トリスチルエチルヘキシル、リン酸トリオクチル等）、フタル酸エステル系溶剤（具体的にはフタル酸ジブチル、花王（株）製ビニサイザー#124等〕、及び必要によりバインダー樹脂等から構成される。更に、フィルターは、通常、本発明のピロロトリアゾール系色素を含有したポリマーフィルムからなるもの、本発明のピロロトリアゾール系色素とバインダーを含有した光吸収性組成物を支持体（例えば、ポリマーフィルム、ガラス板等）の上に設けたものなどがある。

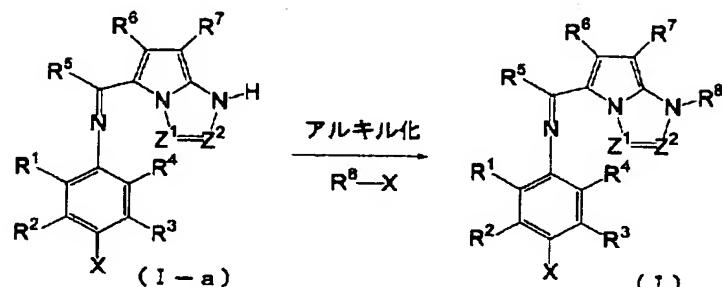
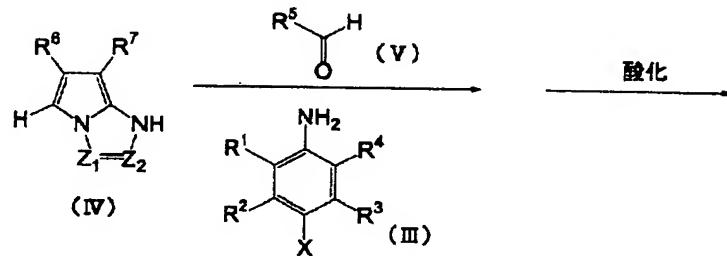
【0058】（ピロロトリアゾール系色素の製造方法）以下、本発明のピロロトリアゾール系色素の製造方法について説明する。

—第1の製造方法—

第1の製造方法においては、まず、下記一般式(IV)で表されるカプラーと、下記一般式(V)で表されるアルデヒドと、下記一般式(III)で表されるカラー現像主薬（p-フェニレンジアミン系又はp-アミノフェノール系カラー現像主薬）とを反応させる。

【0059】

【化19】



【0060】前記一般式(I)、(I-a)、(III)、(IV)及び(V)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Xは-OH又は-N(R<sup>9</sup>)R<sup>10</sup>を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のヘテロ環基を表す。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は-N=又は-C(R<sup>11</sup>)=を表す。ただし、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>のどちらか一方が-N=であるとき、他方は-C

(R<sup>11</sup>)=である。R<sup>11</sup>は、水素原子又は置換基である。

【0061】このとき、反応溶液としては、アルコール系溶媒（メタノール、エタノール）、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル）、パラフィン系溶剤（ヘキサン、石油エーテル）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、水等が好適に挙げられる。その中でも、水と、水に溶解しない有機溶媒との2層系溶液が好ましい。

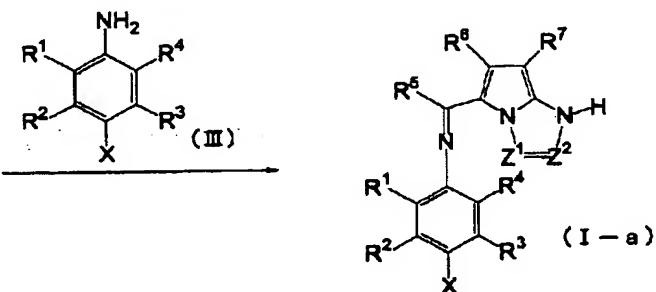
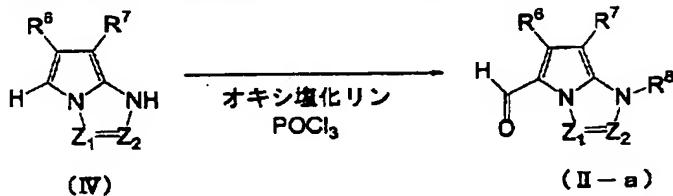
(15)

27

【0062】前記反応溶液の使用量（2層系の場合は総量）としては、前記一般式（II）で表されるカプラー1重量部に対し、0～100重量部が好ましく、2～20重量部がより好ましく、3～10重量部が特に好ましい。前記反応溶液が2層系の場合には、水と有機溶媒の比率としては、10：1～1：10が好ましく、2：1～1：2がより好ましい。又、前記一般式（III）で表されるカラー現像主薬の使用量としては、前記一般式（II）で表されるカプラーに対し、0.01～100倍当量が好ましく、0.1～10倍当量がより好ましく、0.3～4倍当量が特に好ましい。

【0063】反応温度としては0~80℃が好ましく、20~60℃がより好ましく、30~40℃が特に好ましい。又、反応溶液のpHとしては、7以上が好ましく、8以上がより好ましく、9以上が特に好ましく、10以上が最も好ましい。

【0064】次に、一般式(IV)で表されるカプラーと、一般式(V)で表されるアルデヒドと、一般式(II I)で表されるカラー現像主薬(p-フェニレンジアミン系又はp-アミノフェノール系カラー現像主薬)との反応物から、一般式(I)のピロロトリアゾール系色素を製造するには、該反応物を酸化することが必要とな



【0068】前記一般式(II-a)で表される化合物を得る反応において、オキシ塩化リンの使用量としては、前記一般式(IV)で表されるカプラーに対し、0.1～3当量が好ましく、0.5～1.5当量がより好ましく、0.8～1.2当量が特に好ましい。

【0069】又、前記一般式(II-a)で表される化合物を得る反応において、用いる溶媒としては、アセトニトリル、スルホラン、トルエン、キシレン等が好ましく、該溶媒の使用量としては、前記一般式(IV)で表されるカプラーに対し、0～100重量部が好ましく、1～20重量部がより好ましく、2～5重量部が特に好ましい。

28

\* る。前記酸化は、酸素、空気を用いてもよく、酸化剤を用いててもよい。又、前記酸化剤としては、二酸化マンガン、赤血塩、N-ブロモコハク酸イミド、N-クロロコハク酸イミド、ペルオキシ硫酸ナトリウム、ペルオキシ硫酸カリウム、又はペルオキシ硫酸アンモニウムが好ましい。

【0065】更に、R<sup>8</sup>が水素原子以外の化合物を製造する場合は、一般式(I-a)のピロロトリアゾール系色素を、アルキル化剤を用いてアルキル化する。前記ア

10 ルキル化剤としては、例えば、アルキルハライド（臭化エチル、ヨウ化イソプロピル、臭化オクチル等）、アルキル硫酸エステル（ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等）が挙げられる。

## 【0066】-第2の製造方法-

第2の製造方法においては、下記一般式(II-a)で表される化合物と、下記一般式(III)で表されるカラー現像主薬とを反応させる。この場合、一般式(II-a)で表される化合物は、例えば、前記一般式(IV)で表されるカプラーを、オキシ塩化リンを用いてホルミル化することにより、好適に得ることができる。

[0067]

【化20】

$$\text{R}^6 \text{---} \text{C}=\text{O} \text{---} \text{R}^7$$

H →

1

O       $Z_1 = Z_2$

(II-a)

(I-a)

【0071】次に、前記一般式(II-a)で表される化合物と、前記一般式(III)で表されるカラー現像主薬との反応において、用いる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ヘキサン、ペンタン等のエーテル系溶媒、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、等が好適に挙げられる。

### 50 [0072] カラー現像主薬を溶媒に溶かした液（カラ

(16)

29

一現像液)の使用量としては、一般式(II-a)で表される化合物の0.1~100モル当量が好ましく、0.5~20モル当量がより好ましく、0.8~1.5モル当量が特に好ましい。

【0073】前記一般式(II-a)で表される化合物と、前記一般式(III)で表されるカラー現像主薬との反応における温度は、0~100℃が一般的であり、20~60℃が好ましく、20~40℃がより好ましい。又、反応における液性は、酸性でもよく、中性でもよく、アルカリ性でもよいが、酸性が好ましい。

【0074】—ピロロトリアゾール系色素の製造方法の態様—

ピロロトリアゾール系色素の製造方法としては、一般式(IV)で表されるカプラーと、下記一般式(V)で表されるアルデヒドと、下記一般式(III)で表されるカラー現像主薬とを、ともに反応溶液中で反応させる態様が一般的であるが、以下に述べるような態様(膜使用態様)であってもよい。即ち、一般式(IV)で表されるカプラーを支持体上に塗布した膜を作製し、一般式(V)で表されるアルデヒドと、一般式(III)で表されるカラー現像主薬を溶解した溶液で処理し、更に酸化処理することでピロロトリアゾール系色素を製造する態様である。このとき、一般式(V)で表されるアルデヒドと一般式(III)で表されるカラー現像主薬は、同一浴中に存在しても、別の浴中でもよい。この場合にも、これらの化合物は前記第1及び第2の製造方法で述べた使用量で好ましく用いられ、反応温度等の条件もそのまま適用できる。

【0075】—製造されるピロロトリアゾール系色素の量(発色濃度)とホルムアルデヒド濃度の相関—  
前記膜使用態様によりピロロトリアゾール系色素を製造する場合、前記一般式(V)で表されるアルデヒドを溶解した溶液中のアルデヒド濃度が高いと、製造されるピロロトリアゾール系色素の量(発色濃度)が多く(高く)なり、前記アルデヒド濃度が低いと、製造されるピロロトリアゾール系色素の量(発色濃度)が少なく(低く)なるという相関がある。従って、溶液中のアルデヒド濃度を測定することにより、製造されるピロロトリアゾール系色素の量(発色濃度)を知ることができ、一方、製造されるピロロトリアゾール系色素の量(発色濃度)を測定することにより、溶液中や気体中のアルデヒド濃度を知ることができる。具体的には、一般式(IV)で表されるカプラーを支持体上に塗布した膜を作成し、被測定溶液に一定時間含浸し、更に一般式(III)で表されるカラー現像主薬が溶解した溶液で処理した後、酸化を行い発色させる。又、アルデヒドの気体中の濃度を測るときは、一般式(IV)で表されるカプラーを支持体上に塗布した膜を被測定気体中に放置し暴露させた後、一般式(III)で表されるカラー現像主薬が溶解した溶液で処理し、その後酸化を行い発色させる。この場合

30

も、アルデヒドの濃度が高い程、ピロロトリアゾール系色素の発色濃度が高くなる。

【0076】(熱移行性色素供与材料)本発明の熱移行性色素供与材料は、通常、支持体(例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリアミド、ポリカーボネート、グラシン紙、コンデンサー紙等)と、その上に設けられた本発明のピロロトリアゾール系色素と、バインダーとを含有した層を有したものからなる。

【0077】本発明のピロロトリアゾール系色素は上記の様に、支持体上の色素供与層に含有させて熱移行性色素供与材料とし、熱転写方式の画像形成に用いることができる。本発明の熱移行性色素供与材料について、以下に詳しく述べる。まず、本発明のピロロトリアゾール系色素を熱移行性色素供与材料に用いる場合は、その熱拡散性の点から、分子量が500以下であることが好ましく、分子量が400以下であることがより好ましい。又、本発明のピロロトリアゾール系色素のプロトンを解離させて使用する場合は、該色素のpKaは低いことが好ましい。具体的には、水/テトラヒドロフラン=1:1中pKaが8以下(25℃)であることが好ましく、7以下(25℃)であることがより好ましく、5以下(25℃)であることが特に好ましい。

【0078】通常、熱移行性色素を熱転写方式の画像形成に用いる場合、フルカラーの画像を構成するためには、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色の色素が必要である。本発明のピロロトリアゾール系色素は中性及び酸性条件下ではプロトンが解離しない。本発明のピロロトリアゾール系色素をイエロー色素として用い、他の2色を公知の色素から選択して、フルカラーの画像形成を行うことができる。本発明のピロロトリアゾール系色素は塩基性条件下ではプロトンが解離して非解離のときより吸収極大が長波下し、同時に分子吸光係数が大きくなる。本発明のピロロトリアゾール系色素と從来公知の色素とを混合して使用してもよい。又本発明のピロロトリアゾール系色素の2種以上を同一の色として混合して使用してもよい。

【0079】熱移行性色素供与材料はシート状、又は連続したロール状若しくはリボン状で使用できる。シアン色素やマゼンタ色素及びそれと組み合わせて用いられるイエローの各色素は、通常各々独立な領域を形成するよう支持体上に配置される。例えば、イエロー色素領域、マゼンタ色素領域、シアン色素領域を面順次若しくは線順次に一つの支持体上に配置する。又、上記のイエロー色素、マゼンタ色素及びシアン色素を、各々別々に支持体上に設けた3種の熱移行性色素供与材料を用意し、これらから順次一つの受像材料に色素の熱転写を行うこともできる。本発明のピロロトリアゾール系色素及びそれと組み合わせて用いられる色素は、各々バインダー樹脂と共に適当な溶剤に溶解又は分散させて支持体上に塗布するか、あるいはグラビア法等の印刷法により支

(17)

31

持体上に印刷することができる。これらの色素を含有する色素供与層の厚みは乾燥厚みで通常約0.2~5μm、特に0.4~2μmに設定するのが好ましい。色素の塗布量は0.03~1.0g/m<sup>2</sup>がより好ましく、0.1~0.6g/m<sup>2</sup>が特に好ましい。

#### 【0080】-バインダー樹脂-

本発明のピロロトリアゾール系色素及びそれと組み合わせて用いられる色素と、共に用いるバインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高く、しかも加熱された場合に色素の移行を妨げないものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル等）、ポリビニルピロリドン等のビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン-ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチセルロース、エチセルロース、カルボキシメチセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート等）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えばポリビニルアルコール、ポリビニラセタール、ポリビニルブチラール等の部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）等が挙げられる。本発明においてこのようなバインダー樹脂は、例えば色素100重量部当たり約20~600重量部使用するのが好ましい。

#### 【0081】-溶剤及び支持体-

本発明のピロロトリアゾール系色素、それと組み合わせて用いられる色素及びバインダー樹脂を溶解又は分散するための溶剤としては、従来公知の溶剤がいずれも使用できる。又、熱移行性色素供与材料の支持体としては従来公知のものがいずれも使用できる。例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、グラシン紙、コンデンサー紙、セルロースエステル、フッ素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルホン、セロファン等が挙げられる。熱移行性色素供与材料の支持体の厚みは、一般に2~30μmである。

【0082】-スリッピング層及び親水性バリア層-前記熱移行性色素供与材料は、サーマルヘッドが熱移行性色素供与材料に粘着するのを防止するために、スリッピング層を有していてもよい。前記スリッピング層はポリマーバインダーを含有した、又は含有しない潤滑物質

32

（例えば界面活性剤、固体潤滑剤、液体潤滑剤、又はこれらの混合物等）から構成される。熱移行性色素供与材料には背面より印字するときにサーマルヘッドの熱によるスティッキングを防止し、滑りをよくする意味で、支持体の色素供与層を設けない側にスティッキング防止処理を施すのがよい。又、前記熱移行性色素供与材料は、色素の支持体方向への拡散を防止するため、親水性バリア層を有していてもよい。前記親水性バリア層は、意図する目的に有用な親水性物質を含んでいる。更に、熱移行性色素供与材料は、下塗り層を有してもよい。

#### 【0083】-画像の形成-

本発明においては、熱移行性色素供与材料を受像材料と重ね合わせ、いずれかの面から、好ましくは熱移行性色素供与材料の裏面から、例えばサーマルヘッド等の加熱手段により、画像情報に応じた熱エネルギーを与えることによって、加熱エネルギーの大小に応じて、色素供与層の色素を受像材料に転写することができる。それにより、優れた鮮銳性、解像性の階調のあるカラー画像を形成することができ、又、褪色防止剤も同様にして転写できる。加熱手段としては、サーマルヘッドに限らず、レーザー光（例えば半導体レーザー）、赤外線フラッシュ、熱ペン等、公知のものが使用できる。

【0084】熱源に前記レーザー光を用いる場合、熱移行性色素供与材料にレーザー光を強く吸収する、吸収性材料を含有することが好ましい。熱移行性色素供与材料にレーザー光を照射すると、前記吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、近傍のピロロトリアゾール系色素にその熱を伝達し、ピロロトリアゾール系色素が受像材料に転写する温度まで加熱される。前記吸収性材料は色素の下部に層を成して存在し、及び／又は色素と混合される。熱源にレーザー光を用いる場合の更に詳しい説明は、英國特許第2,083,726A号明細書に記載されている。前記レーザーとしては、数種のレーザーが使用可能であるが、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが好ましい。

【0085】本発明の熱移行性色素供与材料は、受像材料と組合せることにより、熱印字方式の各種プリンターを用いた印字、ファクシミリ、磁気記録方式、光磁気記録方式、又は光記録方式等による画像のプリント作成や、テレビジョン又はCRT画面からのプリント作成等に利用できる。熱転写画像記録方法の詳細については、特開昭60-34895号公報の記載を参照できる。

#### 【0086】-受像材料-

本発明の熱移行性色素供与材料と組合せて用いられる受像材料は、支持体上に熱移行性色素供与材料から移行してくる色素を受容する受像層を有するものである。この前記受像層は、印字の際に、熱移行性色素供与材料から移行してくる、染着する働きを有した熱移行性色素を受容し得る物質を単独で、又はその他のバインダー物質

(18)

33

と共に、含んでいることが好ましく、又、厚み0.5～50μm程度の被膜であることが好ましい。そして、熱移行性色素を受容し得る物質の代表例であるポリマーとしては、次のような物質が挙げられる。

- (a) エステル結合を有するもの（例えば、ポリエスチル樹脂等）
- (b) ウレタン結合を有するもの（例えば、ポリウレタン樹脂等）
- (c) アミド結合を有するもの（例えば、ポリアミド樹脂等）
- (d) 尿素結合を有するもの（例えば、尿素樹脂等）
- (e) スルホン結合を有するもの（例えば、ポリスルホン樹脂等）
- (f) その他極性の高い結合を有するもの（例えば、ポリカプロラクトン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等）

【0087】上記のような製造樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体等も使用できる。

－拡散助剤、塩基性物質及び媒染剤－

前記受像材料において、特に受像層中には、熱移行性色素を受容し得る物質として、又は熱移行性色素の拡散助剤として、高沸点有機溶剤又は熱溶剤を含有させること

34

ができる。又、色素を媒染させるための塩基性物質又は媒染剤ポリマーを含有させることができる。前記塩基性物質としては、無機及び有機の塩基性物質が使用できる。無機の塩基性物質としては、金属の水酸化物又は塩が挙げられる。一方、有機の塩基性物質としては、含窒素ヘテロ環、アミン類が挙げられる。更に有機の塩基性物質の中でも、アミン類が好ましく使用される。アミン類の例を挙げると第一アミン（アニリン、n-ブチルアミン、オクチルアミン等）、第二アミン（メチルアニリン、エチルアニリン、ジブチルアミン等）、第三アミン（トリブチルアミン、トリオクチルアミン等）などである。アミン類は部分構造としてアミノ基を持つポリマーであってもよい。アミノ基を持つポリマーや媒染剤ポリマーの具体例は特開平1-188391号公報、同3-83685号公報、及び特開昭61-64492号公報に記載されている。アミノ基を持つポリマーとしては、ポリビニルアセタール樹脂であるAEA（三共（株）製）が好ましい。

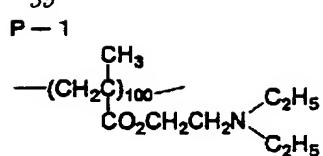
【0088】媒染剤ポリマーの具体例としては、例えば20以下の化合物（P-1～24）が挙げられる。

【0089】

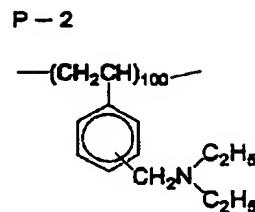
【化21】

(19)

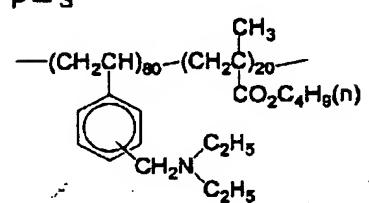
35



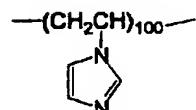
36



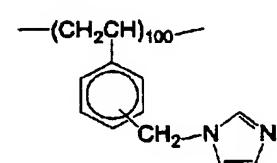
P - 3



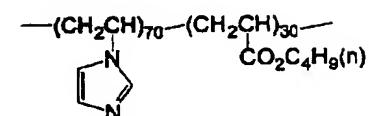
P - 4



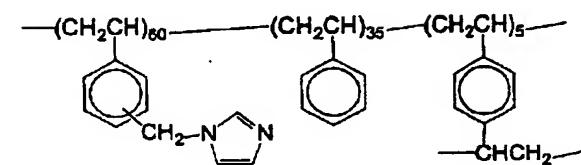
P - 5



P - 6



P - 7

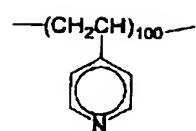


【0090】

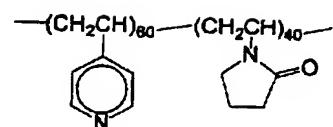
30

【化22】

(20)

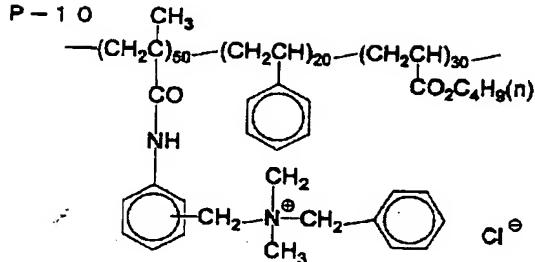
37  
P-8

P-9

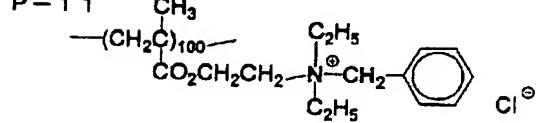


38

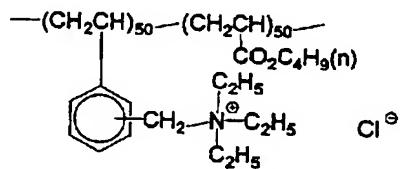
P-10



P-11



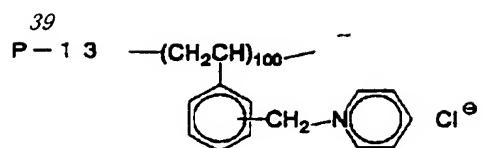
P-12



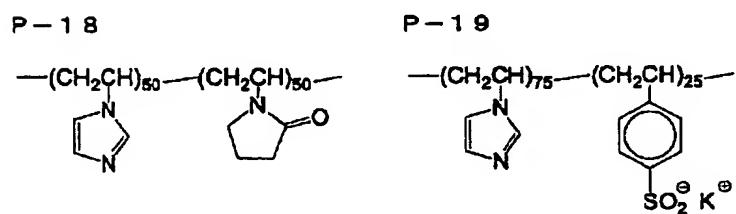
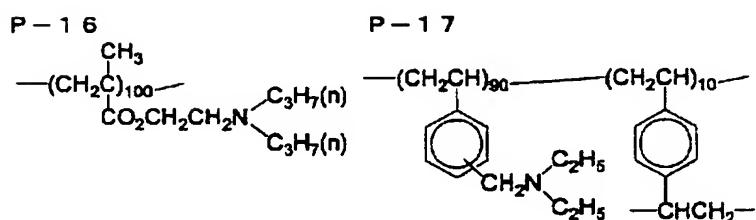
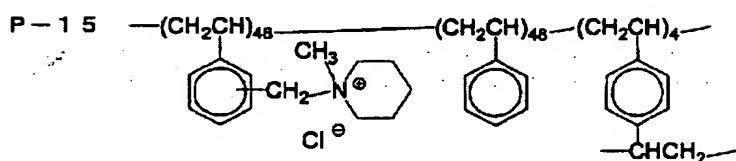
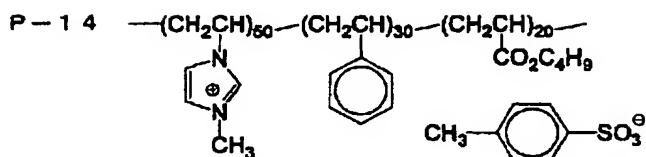
【0091】

30 【化23】

(21)



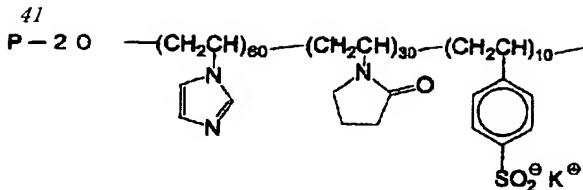
40



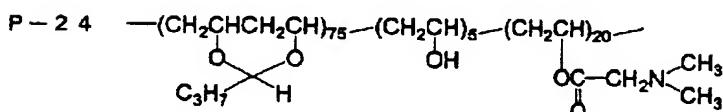
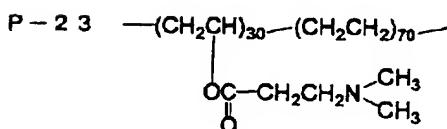
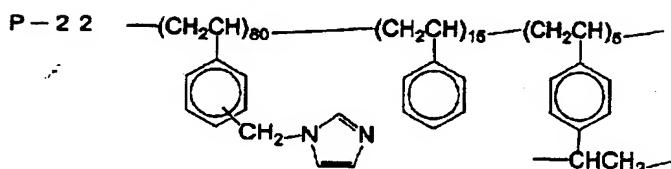
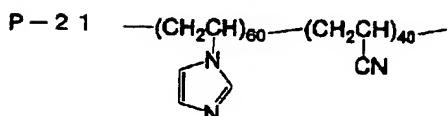
[0092]

【化24】

(22)



42



#### 【0093】－受像材料の受像層－

前記受像材料において、受像層は、熱移行性色素を受容し得る物質を水溶性バインダーに分散して担持する構成としてもよい。この場合に用いられる水溶性バインダーとしては、公知の水溶性ポリマーを使用し得るが、硬膜剤により架橋反応し得る基を有する水溶性のポリマーが好ましい。又、受像層は2層以上の層で構成してもよい。この場合、支持体に近い方の層にはガラス転移点の低い製造樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤を用いて、熱移行性色素に対する染着性を高めた構成にし、最外層にはガラス転移点のより高い製造樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤の使用量を必要最小限にするか若しくは使用しないで、表面のべたつき、他の物質との接着、転写後の他の物質への再転写、及び熱移行性色素供与材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にすることが望ましい。なお、受像層の厚さは全体で0.5～50μm、特に3～30μmが好ましい。2層構成の場合、最外層は0.1～2μm、特に0.2～1μmにするのが好ましい。

#### 【0094】－受像材料の中間層及び支持体－

前記受像材料において、支持体と受像層の間には中間層を有してもよい。中間層は、構成する材質により、クッション層、多孔層、色素の拡散防止層のいずれか又はこ

れらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。前記受像材料に用いる支持体としては、転写温度に耐えることができ、平滑性、白色度、滑り性、摩擦性、帯電防止性、及び転写後のへこみ等の点で要求を満足できるものならば、どの様なものでも使用できる。一般的には、紙、製造高分子（フィルム）が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類（例えばトリアセチルセルロース等）又はこれらのフィルム中へ酸化チタン等の顔料を含有させたもの、更にポリプロピレン等から作られるフィルム法製造紙、ポリエチレン等の製造樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー（特にキャストコート紙）、金属、布類、ガラス類等が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の製造高分子で片面又は両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253159号公報（29）～（31）頁に記載の支持体を用いることができる。これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミニナゾルや酸化スズのような半導体金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。

(23)

43

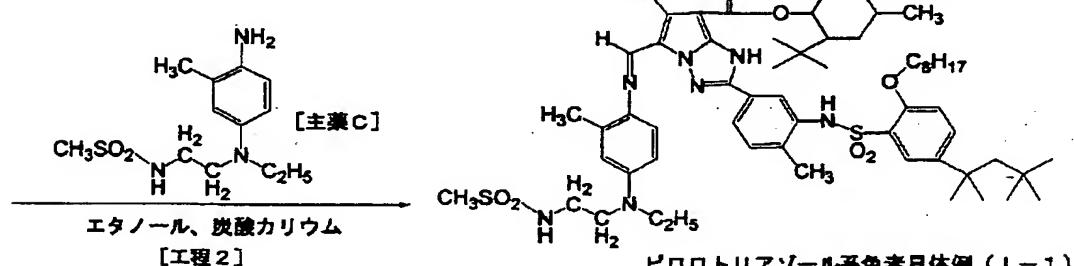
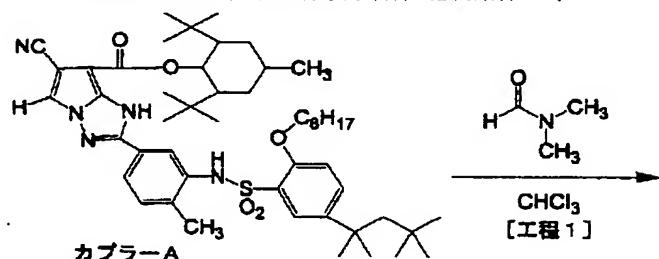
【0095】－蛍光増白剤、褪色防止剤及び離型剤－又、前記受像材料において、蛍光増白剤を用いてもよい。蛍光増白剤は褪色防止剤と組み合わせて用いることができる。又、本発明の熱移行性色素供与材料と受像材料との離型性を向上させるために、熱移行性色素供与材料及び／又は受像材料を構成する層中に、離型剤を含有させるのが好ましく、両方の材料が接触する面に当たる最外層に含有させるのが、より好ましい。

## 【0096】－硬膜剤－

本発明の熱移行性色素供与材料及び受像材料を構成する層は、硬膜剤によって硬化されていてもよい。硬膜剤としては、例えば、ビニルスルホン系硬膜剤（N、N'－エチレンービス（ビニルスルホニルアセタミド）エタン等）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素等）、又は高分子硬膜剤（特開昭62-234157号公報等に記載の化合物）等が挙げられる。

## 【0097】－褪色防止剤－

熱移行性色素供与材料や熱移行性受像材料には褪色防止剤を用いてもよい。前記褪色防止剤としては公知のもの、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体が挙げられる。<sup>20</sup>



【0102】－ピロロトリアゾール系色素の製造例1－  
[工程1] カブラー-A 40 g (46.0 mmol)、塩化メチレン 200 ml、ジメチルホルムアミド 8.4 g (115 mmol) を氷冷下攪拌しているところへ、オキシ塩化リソルビン 14.1 g (91.9 mmol) を滴下した。その後、2時間還流した。更にオキシ塩化リソルビン 8 g (52 mmol) を滴下して1時間反応させた。放冷後、水 200 ml、水酸化カリウム 25.8 g (46.0 mmol) の溶液に反応液を注ぎ、室温で3時間攪拌した後、塩酸を滴下し中性に調整した。酢酸エチルで抽出し、乾燥後減圧で溶媒を留去し粗生成物を得た。その後、粗生成物についてアセトニトリルで再結晶を行い。

－ \* げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。又、前記褪色防止剤は予め受像材料に含有させておいてもよいし、色素供与材料から転写させる等の方法で外部から受像材料に供給するようにしてもよい。

## 【0098】－界面活性剤等－

熱移行性色素供与材料や熱移行性受像材料の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、滑り性改良、帯電防止及び現像促進等の目的で、種々の界面活性剤を使用することができます。熱移行性色素供与材料や熱移行性受像材料の構成層には、滑り性改良、帯電防止、及び剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。又、熱移行性色素供与材料や熱移行性受像材料には、マット剤を用いることができる。

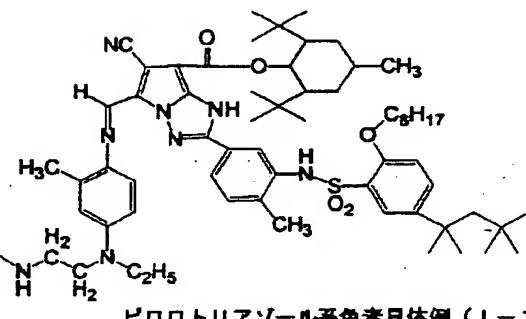
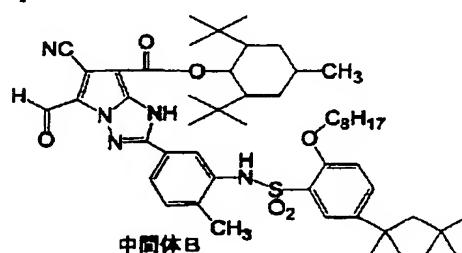
## 【0099】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0100】（実施例1）

## 【0101】

## 【化25】



35 g (39 mmol) の中間体Bを得た（收率 84.8%）。

【0103】[工程2] 中間体B 16 g (17.8 mmol)、炭酸カリウム 4.1 g (29.7 mmol)、エタノール 50 ml、カラー現像主薬 C 8.7 g (20 mmol) を 40°C で 2 時間攪拌した。その後、水 100 ml、酢酸エチル 200 ml を加え抽出し、減圧留去し粗生成物を得た。粗生成物についてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製を行い、前記ピロロトリアゾール系色素の具体例 (I-1) を 1.2 g 得た（收率 58.4%）。得られたピロロトリアゾール系色素の構造は、<sup>1</sup>H NMR 及び mass スペクトルで確認

(24)

45

した。なお、前記ピロトリアゾール系色素の具体例(I-2～24)も同様にして容易に製造することができた。

## 【0104】(実施例2)

—ピロトリアゾール系色素の製造例2—  
カプラーA 1 g、カラー現像主薬C 1 g、ホルマリン(36%) 1 ml、酢酸エチル 20 ml、水 20 ml、水酸化カリウム 1 g を1時間攪拌した。分液を行い有機層を乾燥した後、減圧で溶媒を留去した。粗生成物についてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製\*

吸收極大波長 528 nm

分子吸光係数 34300 (abs/cm mmol)

## 【0106】(実施例3)

## —熱移行性色素供与材料(2-1)の作製—

支持体として裏面に耐熱滑性処理が施された厚さ 6 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人製)を使※  
熱移行性色素供与層用塗料組成物：

ピロトリアゾール系色素の具体例(I-6) 10 mmol

ポリビニルブチラール樹脂

(電気化学製デンカブチラール5000-A) 3 g

トルエン 40 ml

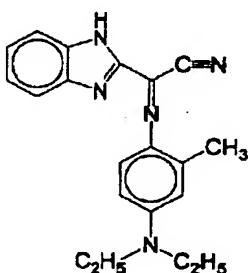
メチルエチルケトン 40 ml

ポリイソシアネート(武田薬品製タケネートD110N) 0.2 ml

次に上記具体例(I-6)を表1に記載の他の具体例にかえた以外は、上記と同様にして、本発明の熱移行性色素供与材料(2-2)～(2-6)及び比較用の熱移行性色素供与材料(2-7)をそれぞれ作製した。比較用の色素化合物aの構造を以下に示す。

## 【0107】

## 【化26】



## 特開平4-4190号公報記載の色素

## 受像層用塗料組成物：

ポリエステル樹脂(東洋紡製バイロン-280) 22 g

ポリイソシアネート(大日本インキ化学製KP-90) 4 g

アミノ変性シリコーンオイル

(信越シリコーン製KF-857) 0.5 g

メチルエチルケトン 85 ml

トルエン 85 ml

シクロヘキサン 15 ml

【0109】—色相、最大濃度、熱移行特性、光堅牢性の評価—

46

\*し、前記ピロトリアゾール系色素の具体例(I-1)を0.7 g 得た(収率 57.1%)。得られたピロトリアゾール系色素の構造は、<sup>1</sup>H NMR 及び mass スペクトルで確認した。なお、前記ピロトリアゾール系色素の具体例(I-2～24)も同様にして容易に製造することができた。

## 【0105】—吸収スペクトル—

得られたピロトリアゾール系色素の具体例(I-1)について、酢酸エチル中での吸収スペクトルを図1に示す。

※用し、フィルムの表面上に下記組成の熱移行性色素供与層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが 1.5 μm となるように塗布形成し、熱移行性色素供与材料(2-1)を作製した。

## 【0108】—受像材料の作製—

支持体として厚み 150 μm の製造紙(王子油化製 YU PO-FPG-150)を用い、表面に下記組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚さが 8 μm となるように塗布して熱移行性受像材料を作製した。乾燥は、ドライヤーで仮乾燥後、温度 100°C のオープン中で 30 分間行った。

上記方法で得られた熱移行性色素供与材料(2-1)～(2-7)と受像材料とを、熱移行性色素供与層と受像

(25)

47

層とが接するようにして重ね合わせ、熱移行性色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W／ドット、パルス巾0.15～1.5ミリ秒、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行い、受像材料の受像層にイエロー乃至赤色の色素を像状に染着させた。その結果、本発明のピロロトリアゾール系色素を使用した場合、転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。以下、各々の材料について、色相、最大濃度、及び熱移行特性について、評価した。

## 【0110】色相：

- 鮮やかなイエローの色相を呈する。
- △ イエローの色相として、やや劣る。
- × イエロの色相として、劣る。

## 【0111】熱移行特性：

- 熱移行性色素供与層用塗料組成物が容易に溶解す

(25)

48

\*る。

△ 熱移行性色素供与層用塗料組成物を溶解するのに加熱が必要であり、時間もかかつた。

× 熱移行性色素供与層用塗料組成物の溶解が不完全で、色素の結晶が溶け残った。

【0112】次に、上記方法で得られた記録済の各熱移行性受像材料を3日間、Xeライト(17000ルクス)で照射し、色像の光堅牢性を調べた。ステータスA反射濃度1.0を示す部分の照射後のステータスA反射濃度を測定し、照射前の反射濃度1.0に対する残存率(百分率)で光堅牢性を評価した。上記色相、最大濃度、熱移行特性及び光堅牢性についての評価結果を、表1に示した。

## 【0113】

【表1】

| 熱移行性色素供与材料 | 色素(具体例番号) | 色相 | 最大濃度 | 光堅牢性 | 熱移行特性 | 備考  |
|------------|-----------|----|------|------|-------|-----|
| 2-1        | I-6       | ○  | 2.1  | 91   | ○     | 本発明 |
| 2-2        | I-9       | ○  | 2.0  | 90   | ○     | 本発明 |
| 2-3        | I-10      | ○  | 2.0  | 90   | ○     | 本発明 |
| 2-4        | I-11      | ○  | 2.0  | 92   | ○     | 本発明 |
| 2-5        | I-12      | ○  | 2.1  | 90   | ○     | 本発明 |
| 2-6        | I-14      | ○  | 2.0  | 88   | ○     | 本発明 |
| 2-7        | a         | △  | 1.8  | 77   | ×     | 比較例 |

【0114】表1の結果より、熱移行性色素供与材料に含有された本発明のピロロトリアゾール系色素は、光堅牢性に優れ、高い転写濃度を与えることがわかった。又、色相も鮮明であり、熱移行特性も優れていた。一方、比較用色素化合物aは、熱移行特性の点で本発明の色素に劣り、光堅牢性も低かった。又、色相の点で劣っていた。更に、作製したインクシートの面状が悪く、転写濃度も低かった。又、本発明のピロロトリアゾール系色素は、比較用色素化合物aと比べて、溶解度が高く、熱移行特性に優れ、製造時のコストも安価であった。

又、湿熱、暗熱等の堅牢性も優れていた。

※【0115】以上の結果より、本発明のピロロトリアゾール系色素は、優れた色相、高い転写性、優れた光堅牢性を両立し、しかも熱移行特性、コスト等の点で優れることが確認された。

## 【0116】(実施例4)

## —インクの作製—

次に、本発明のピロロトリアゾール系色素を用いて、インクを作製した。下記組成物を温度50℃で30分攪拌溶解した後、室温まで徐冷し、インク(4-1)を作製した。

※

## インク(4-1)：

リン酸トリクリレジル 20ml

フタル酸ジブチル 20ml

ジメチルホルムアミド 1ml

本発明のピロロトリアゾール系色素の具体例(I-1) 0.5mg

具体例(I-1)を等重量の他の具体例(種類は表2に記載)に変更して、インク番号(4-2)～(4-1)

1)を作製した。インク番号(4-2)～(4-11)について、実施例3に従って色相及びインク化適性について評価した。なお、インク化適性の評価は、熱移行性色素供与材料の場合の熱移行特性と同様である。以下、色相及びインク化適性についての評価結果を表2に示した。

## 【0117】

【表2】

(26)

49

| インク番号 | 具体例番号 | 色相 | インク化適性 | 備考  |
|-------|-------|----|--------|-----|
| 4-1   | I-1   | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-2   | I-2   | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-3   | I-3   | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-4   | I-4   | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-5   | I-5   | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-6   | I-7   | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-7   | I-9   | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-8   | I-15  | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-9   | I-16  | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-10  | I-19  | ○  | ○      | 本発明 |
| 4-11  | a     | ×  | ×      | 比較例 |

## 組成物：

2, 2, 3, 3-テトラフルオロー-1-プロパンール 17 m l  
 本発明のピロロトリアゾール系色素の具体例 (I-1)

【0120】具体例 (I-1) を等重量の他の化合物（種類は表3に記載）に置き換えて、フィルター (6-4) ~ (6-11) を同様に作製した。そして、フィルター (6-1) ~ (6-11) について、色相（実施例3と同様に評価）及びフィルターの面状を評価した。

## 【0121】フィルターの面状：

○：顕微鏡を使用しても全く色素の結晶、凝集が見えない。

△：顕微鏡でわずかに色素の結晶、凝集が見えるが、目視では色素の結晶、凝集は見えない。

×：目視で、色素の結晶、凝集が見える。

フィルターの評価結果を表3に示した。

## 【0122】

## 【表3】

| フィルター番号 | 具体例番号 | 色相 | フィルターの面状 | 備考  |
|---------|-------|----|----------|-----|
| 6-1     | I-1   | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-2     | I-2   | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-3     | I-3   | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-4     | I-4   | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-5     | I-5   | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-6     | I-7   | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-7     | I-9   | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-8     | I-16  | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-9     | I-17  | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-10    | I-18  | ○  | ○        | 本発明 |
| 6-11    | a     | ×  | ×        | 比較例 |

【0123】以上の結果より、本発明のピロロトリアゾール系色素を用いたフィルターは、比較用色素化合物aに比べて、何れも優れた色相を示し、フィルターの面状も良好であることを確認した。

## 【0124】（実施例6）

- 製造されるピロロトリアゾール系色素の量（発色濃

50

【0118】以上の結果より、本発明のピロロトリアゾール系色素を用いたインクは、比較用色素化合物aを用いたインクに比べ、何れも濃度が高くインク化適性に優れ、色相も鮮明で、光堅牢性も高いことが確認された。

## 【0119】（実施例5）

## - フィルターの作製 -

本発明のピロロトリアゾール系色素を用いて、フィルターを作製した。基材としては、3 mm厚のガラス基板を用い、表面に下記組成の組成物をスピンドルコートイングにより、乾燥時の厚みが10 μmになるように塗布して、フィルター (6-1) を作製した。乾燥は、ドライヤーで仮乾燥後、室温で2日間放置して行った。

度）とホルムアルデヒド濃度との相関 -

本発明のピロロトリアゾール系色素の製造方法を利用して、ホルムアルデヒド濃度と製造されるピロロトリアゾール系色素の量（発色濃度）との相関を調べた。以下に説明する。まず、下塗りをした厚み127 μmの三酢酸セルロースフィルム支持体に、下記の組成の乳化物を塗布した膜を作製した。補助用剤として酢酸エチルを用い、乾燥させて補助溶剤を除去した。

## 乳化物 :

ゼラチン 1. 33 g

カプラーA 0. 25 g

フタル酸ジブチル 0. 50 g

30 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 mg

（単位は、m<sup>2</sup>当たりの添加量である。）

【0125】前記乳化物を塗布した膜をホルムアルデヒドの1%水溶液浴に1分間含浸させた後、1分間水洗した。その後、カラー現像主薬Cの1%水溶液（バッファーを用いてpHを10に調整した）浴に2分間含浸した。更に、ペルオキシ硫酸ナトリウム水溶液（2%）の浴に2分間含浸させた。その結果、前記乳化物を塗布した膜は、鮮やかなマゼンタ色に呈色した。

【0126】一方、ホルムアルデヒドの1%水溶液浴の代わりに、単なる蒸留水を用いて、全く同様に作業を行ったところ、前記乳化物を塗布した膜は無呈色であった。

【0127】以上の結果から、製造されるピロロトリアゾール系色素の量（発色濃度）と溶液中のホルムアルデヒド濃度には相関があり、溶液中のホルムアルデヒド濃度が高いと、製造されるピロロトリアゾール系色素の量（発色濃度）が多く（高く）なり、前記ホルムアルデヒド濃度が低いと、製造されるピロロトリアゾール系色素の量（発色濃度）が少なく（低く）なることが確認された。

## 【0128】

(27)

51

【発明の効果】本発明によると、光、熱、湿度、大気、薬品等に対する堅牢性、転写性、吸収特性及び溶解性に優れた、マゼンタ乃至シアンのピロロトリアゾール系色素を提供することができる。又、入手容易な原料からピロロトリアゾール系色素を容易にかつ收率良く、安価で製造する方法を提供することができる。更に、本発明は、ピロロトリアゾール系色素を用いることにより、熱

52

移行特性に優れた、高品質な熱移行性色素供与材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のピロロトリアゾール系色素の具体例(I-1)についての、酢酸エチル中における吸収特性を示したデータである。

【図1】

